

珠江三角洲大气中甲基叔丁基醚的污染特征研究

王伯光¹, 邵敏², 张远航², 吕万明¹, 周炎¹

(1. 暨南大学理工学院, 广州 510632; 2. 北京大学环境学院, 北京 100871)

摘要:应用先进的大气采样罐、大气样品预浓缩技术和气相色谱/质谱联用仪器, 采取长期观测和加强观测方法详细地研究了珠江三角洲大气环境中 MTBE 的污染浓度水平及其时空分布特征. 结果表明, ①目前该地区的工业区、交通区以及居住、商业和交通混合区等大气环境中普遍能够检测出 MTBE 污染物, 长期观测的小时浓度均值变化范围从 $0 \sim 1.250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季污染较冬季更为严重, 高浓度的 MTBE 污染物主要集中在城区, 郊区显著受到上风向城市和周边城市污染源排放的影响. ②夏季加强观测期间, 广州市区的日均浓度为 $(1.520 \pm 0.370) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 约为其下风向郊区花都测点的 7 倍和清洁区从化监测点的 100 倍. 城区呈现早晚 2 个污染物浓度峰值, 夜间为平均浓度最低值时段, 而郊区夜间反而出现高浓度峰值. ③冬季加强观测期间, 广州市城区的日均浓度为 $(0.950 \pm 0.240) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为其下风向郊区新垦测点的 3.6 倍, 出现多个峰谷, 城区在 18:00 ~ 22:00 点均具有较高的污染物浓度, 郊区则在次日的 04:00 ~ 10:00 点具有相对较高的污染物浓度. ④在光照比较弱的时段市区交通干线附近的大气 MTBE 浓度随着距地面高度增加而降低, 而在光照比较强的时段则随着距地面高度增加反而有所上升, 反映出市区近地面大气 MTBE 污染物除了主要来自机动车尾气排放之外, 还有明显的大气光化学反应生成的二次污染物来源.

关键词:珠江三角洲; 大气; 甲基叔丁基醚(MTBE)

中图分类号: X501 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1614-07

Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) in Atmosphere of the Pearl River Delta, China

WANG Bo-guang¹, SHAO Min², ZHANG Yuan-hang², LÜ Wan-ming¹, ZHOU Yan¹

(1. College of Polytechnic, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The concentration of methyl tert-butyl ether (MTBE) and its spatio-temporal distribution were researched in atmosphere of the Pearl River Delta (PRD) by sampling with air sampling canisters and analyzing with pre-concentrator and gas chromatograph-mass spectrum instrument. The results showed that ① MTBE could be prevalently checked in atmosphere of traffic area, industrial area, residential area and commercial area of the PRD, and its range of hourly average concentration in the long-term observation was from $0 \sim 1.250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, the summer had more serious pollution than the spring, and urban was the central area of high MTBE concentration, and suburban in the downwind was obviously polluted by the urban air. ② During the enhanced observation in summertime, the diurnal average concentration of Guangzhou urban site was $(1.520 \pm 0.370) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which was about 7 times of Huadou site in the downwind of Guangzhou and over 100 times of Conghua site in the background of Guangzhou. In urban, 2 peak values appeared in the period of 10:00 ~ 12:00 and 16:00 ~ 18:00 respectively, and the nighttime had the lowest average concentration, but the suburban in the downwind had the peak value in the nighttime. ③ During the enhanced observation in wintertime, the diurnal average concentration of Guangzhou urban site was $(0.950 \pm 0.240) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which was 3.6 times of Xinken site in the downwind of Guangzhou. Several peak values appeared on the diurnal variation, the high concentration period of urban was in 18:00 ~ 22:00, and that of suburban was in 04:00 ~ 10:00 of the next day. ④ When it was weak sunshine, the concentration of MTBE beside the urban traffic roadside was decreasing with the height increasing, but when it was strong sunshine, it was increasing with the height increasing. So, except the original emission from the automobiles, MTBE still had the secondary pollution sources formed by air photochemical reaction.

Key words: Pearl River Delta (PRD); atmosphere pollutant; methyl tert-butyl ether (MTBE)

自从 20 世纪 70 年代以来, 甲基叔丁基醚 (MTBE) 一直作为欧美发达国家的一种主要汽油含氧添加剂普遍使用^[1~4]. 众所周知, MTBE 可以增加汽油的辛烷值, 提高燃烧效率, 减少一氧化碳和其他一些有害物质 (如碳氢化合物和芳香烃类物质等) 的排放, 并可以替代四乙基铅作抗爆剂, 从而实现汽油无铅化和减少空气污染. 从 20 世纪 90 年代开始, 许多研究发现由于 MTBE 的大量使用带来了一系列新的严重环境污染问题^[5~10], 例如在加油站、油库、地

下储油槽和汽油炼制过程等泄漏所造成的地表水、地下水、饮用水和土壤等污染问题, 而关于汽车尾气、汽油蒸发、泄漏和工业生产等排放所造成的大气中 MTBE 污染问题, 目前并没有引起国内外的足够重视. 虽然由于 MTBE 物质具有较强的致癌性, 早已

收稿日期: 2006-12-27; 修订日期: 2007-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40575059); 霍英东基金优选项目 (104002); 广东省自然科学基金项目 (5300458); 暨南大学人才引进项目

作者简介: 王伯光 (1970~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: bongue@126.com

被美国环保局列入优先控制的有毒有害污染物“黑名单”^[1,2,5],但是其重点是关注水体和土壤环境中的 MTBE 污染问题.其实 MTBE 还是一种化学活性较强的大气挥发性含氧有机污染物,具有相对较高的蒸气压,在 25℃ 时为 $(3.27 \sim 3.35) \times 10^{-1}$ Pa,因此它可以在大气中以较高浓度的气相形态存在,能够引起头痛、头昏、刺激眼睛、咳嗽、恶心和失去方向感等症状^[11~15].另外,它在水环境中还是 1 种持久性难降解的含氧有机污染物,具有 10a 以上的环境风险时间^[2,6],但是它在大气中的半衰期只有约 4 d^[16~19],在大气中能够短时间储存,并直接参与大气光化学反应,形成二次气溶胶粒子^[6,16,20].

我国从 1997 年开始才开始推行使用无铅汽油,但目前国内 1a 的 MTBE 需求量已达到 500 万 t 左右,其生产规模还在不断地扩大^[1,21].在经济快速发展的珠江三角洲城市群,机动车数量快速增长,目前保有量已超过 1500 万辆,因而无铅汽油消耗量巨大,势必造成大量的 MTBE 排放到大气中,形成新型的空气污染问题,将促使目前业已严峻的珠江三角洲区域大气复合污染形势变得更为复杂化^[22,23].为此,本实验采用先进的大气挥发性有机物测试技术,较全面地研究了珠江三角洲大气环境中 MTBE 的污染特征,以期政府管理决策和进一步研究 MTBE 污染所带来的大气复合污染问题提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与分析方法

(1) 仪器 美国 Entech 公司生产的 3100 型多通道采样罐清洗仪、4600 型动态稀释仪、7100 型预浓缩处理仪以及容积 6 L、最大承受压力为 275.79 kPa 的不锈钢采样罐若干个.采样罐内壁经“SUMMA[®] 处理技术”抛光电钝化处理并涂上熔融石英薄层,同时配压力显示计、限流阀和不锈钢过滤头.表面经钝化处理的不锈钢采样杆($L1.5 \text{ m} \times d 50 \text{ mm}$)若干根.容积 200 L 的液氮罐 1 个.气相色谱-质谱联用仪器(HP5890 II GC/5972MSD).

(2) 试剂 稀释气体和清洗气体均采用纯度为 99.999% 的氮气,载气为 99.999% 的氦气,标准物质为美国 SG 公司生产的 MTBE 标准气体和内标化合物,标准物质的质量浓度为 $392.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,采用 4600 型动态稀释仪将其稀释为 0.39、3.93、7.86、19.65 和 $39.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 等 5 个不同浓度水平备用.

(3) 样品前处理方法 将样品罐和内标罐连接 Entech7100 预处理浓缩仪,进行液氮低温(-150°C)

富集、Tenax 吸附管捕集和聚焦等 3 级预处理,先后脱除样品中的水和 CO_2 ,最后自动进样到 GC/MS.

(4) 气相色谱和质谱分析条件 采用 HP-5(PH ME, 胶联质量浓度为 5% 的苯基甲基硅烷)规格为 $60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$ 的毛细管色谱柱;三级程序升温:初始化炉温, -55°C 保留 5 min; $45^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率至 35°C ; $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 155°C ; $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C ,并继续保留 5 min,全过程运行时间为 32 min.柱流量恒定为 $0.85 \text{ mL}/\text{min}$.电子能量为 70 eV,电子倍增器电压 2 118 V;二级扫描程序:0 ~ 8 min, m/z 扫描范围为 20 ~ 60; 8 ~ 32 min, m/z 扫描范围为 35 ~ 200,每个峰扫描频率为 20 次/s. GC-MS 接口温度为 280°C ,载气为氦气.

(5) 质量控制与保证 空白样品的检出浓度 $\leq 0.003 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,最低方法检出限为 $0.003 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,样品精度(重复性) $\text{RSD} \leq 20\%$,回收率为 $85\% \sim 115\%$.采样点尽量远离局地污染源附近,每批次采集的空白样和平行样数量高于采集样品总数的 15%.

1.2 样品采集方法

大气样品的采集方法包括如下 3 种:①区域观测,在珠江三角洲的大气本底(清洁区)、生活区、交通区和工业区等 4 个不同大气功能区布设长期观测点进行同步采样,具体包括从化(大气本底观测点)、广州市环保所(居民、交通和商业混和区观测点)、沙河(交通区观测点)、珠海(交通区观测点)、黄埔(广州工业区观测点)、东莞(东莞工业区观测点)、江门(江门工业区观测点)和深圳(深圳工业区观测点)共 8 个观测点,每 2 周时间采样 1 次,每批次按 06:00 ~ 09:00、11:00 ~ 14:00、15:00 ~ 18:00 共 3 个时段采样,观测时间为 1a;②加强观测,沿珠江三角洲近地面主导风向布设花都区、白云山、广州市、莲花山、新垦镇和深圳市等 6 个观测点,每天按照 06:00 ~ 09:00、09:00 ~ 12:00、12:00 ~ 15:00 和 15:00 ~ 18:00 共 4 个时段采样.其中,夏季(广州市、花都区)和冬季(广州市、新垦镇)分别进行日变化同步观测,采样频率为 1 次/2 h, 24 h 连续采样 2 d,具体采样时间为 06:00 ~ 08:00、08:00 ~ 10:00、10:00 ~ 12:00、12:00 ~ 14:00、14:00 ~ 16:00、16:00 ~ 18:00、18:00 ~ 20:00、20:00 ~ 22:00、22:00 ~ 00:00、00:00 ~ 02:00 和 02:00 ~ 04:00 共 12 个时段;③在广州市区交通干线天河北路附近,选择中信大厦的 7 层、27 层和 47 层等 3 个楼顶开阔天台布设监测点,按 07:00 ~ 10:00、11:00 ~ 14:00 和 15:00 ~ 18:00 等 3 个时段同步采

样.采样点位布设如图 1 所示.

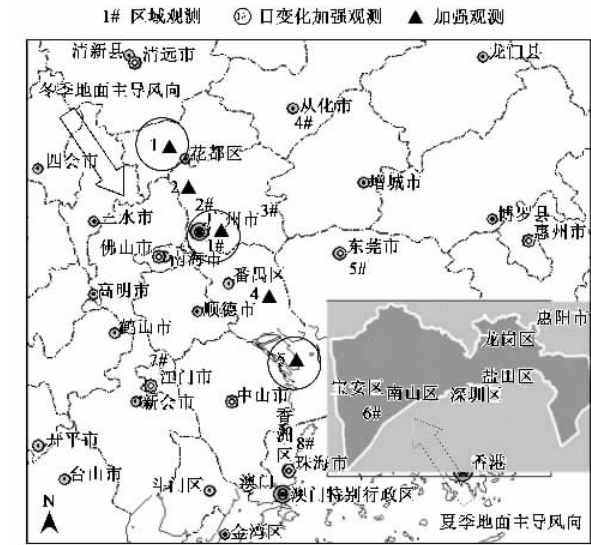


图 1 珠江三角洲大气 MTBE 监测点位分布
Fig.1 Sampling sites for MTBE in the atmosphere of PRD

		表 1 珠江三角洲不同大气功能区 MTBE 的浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$							
		Table 1 Concentration of MTBE in atmosphere of different function areas in the PRD/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$							
分析项目		清洁区 (从化)	居民生活区 (市环保所)	交通区		工业区			
				沙河	珠海	黄埔	东莞	江门	深圳
MTBE	浓度范围	0.0~0.100	0.0~1.100	0.0~0.600	0.0~0.100	0.0~0.600	0.0~1.250	0.0~0.200	0.0~1.000
	平均值	0.003 ± 0.024	0.314 ± 0.310	0.197 ± 0.179	0.016 ± 0.041	0.188 ± 0.188	0.176 ± 0.316	0.043 ± 0.062	0.178 ± 0.264
$\sum\text{OVOC}^{1)}$									
MTBE/ $\sum\text{OVOC}$ /%									
平均值		5.227	8.733	135.6	10.088	8.362	24.074	6.557	7.021
		0.06	3.60	0.14	0.16	2.25	0.73	0.65	2.53

1) 数据来源见文献[22]

的来源是化妆品、有机溶剂等商品的蒸发排放^[24]. 工业区的情况主要跟工厂的生产工艺和排放污染物相关,所以不同工业源区的 MTBE 排放情况相差比较大,例如东莞和深圳具有较高的 MTBE 平均浓度,但是江门测点的日均浓度仅为 $(0.043\pm0.062)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 交通区的大气 MTBE 浓度也主要跟当地交通流量有密切关系,沙河测点位于广州市广州大道北和广汕高速公路交界处,交通流量大,MTBE 日均浓度达到 $(0.197\pm0.179)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而珠海监测点的交通流量小,因此该监测点的污染物浓度明显低.

另外,珠江三角洲大气中 MTBE 只占其大气 OVOC 含量的 0.06%~3.6%,这一现象能否反映大气中的 MTBE 污染物已经从一次污染物大量转换为二次污染物,或者该地区存在更多的其他含氧有机物来源(例如醛类和酮类化合物等),尚需进行进一步深入研究.

2.2 沿近地面主导风向大气中 MTBE 的污染特征

珠江三角洲城市群具有常年相对稳定的近地面

2 结果与分析

2.1 不同大气功能区 MTBE 的长期观测结果分析

由表 1 可见,目前珠江三角洲大气环境中已经普遍能够检测出 MTBE 污染物,工业区、交通区以及居住、商业和交通混合区均具有很高的 MTBE 浓度水平,小时浓度均值范围为 $0\sim1.25\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 广州市区大气 MTBE 小时平均浓度为 $(0.314\pm0.310)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约超出清洁区从化监测点 100 倍. 城区成为该地区大气 MTBE 的高浓度区.

尽管由于目前的珠江三角洲交通路网极为发达,大气污染已从局地污染发展为区域型污染,各大气功能区测点均不同程度受到了交通排放的影响,但是不同监测点位仍然主要还是受局地污染源排放的影响. 例如,居民、商业和交通混合区属除了受机动车排放的影响以外,家庭和大型商场也可以排放高浓度的 MTBE 和其他含氧有机物,其中最有可能

主导风向^[23],春季和夏季的主频率风向为东南风,沿香港→深圳市→新垦镇→莲花山→广州市(环保所)→广州市白云山→花都,秋季和冬季的主频率风向为西北风,沿花都→广州市白云山→广州市(环保所)→莲花山→新垦镇→深圳市→香港. 加强观测各测点之间的距离为:香港至深圳约为 20 km,深圳至新垦镇约 20 km,新垦镇至莲花山约 20 km,莲花山至广州市环保所约 30 km,广州市环保所至白云山约 10 km,白云山至花都约 40 km.

如图 2 所示,首先,大气中高浓度的 MTBE 污染物主要集中在市区,其下风向郊区大气中 MTBE 污染明显受城市和周边城市污染源排放的影响,而其上风向的郊区污染则相对较轻微. 在夏季加强监测期间,广州市的大气 MTBE 日均浓度达到了 $(1.520\pm0.370)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而其上风向的莲花山监测点 MTBE 日均浓度仅为 $0.042\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,下风向的花都监测点 MTBE 日均浓度则为 $0.224\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 另外,城市规模和机动车数量越大的城市,大气 MTBE 污染也

越严重,例如,无论夏季还是冬季,广州市大气中 MTBE 浓度均较深圳市高出 2~4 倍.其次,夏季大气 MTBE 污染较冬季严重,它主要跟该地区的气象条件和地理条件密切相关.珠江三角洲为地势比较平坦平原和小丘陵地区,南面为开阔的中国南海,北面则是连绵不断的南岭山脉,最高山峰海拔高达 1 902 m,形成天然的屏障.在春季和夏季,大气平均温度相对较低,相对湿度较高,主导风向从南部吹向北部,MTBE 污染物容易积聚.在秋季和冬季,大气平均温度相对较高,相对湿度较低,主导风向从北部吹向南部,MTBE 污染物容易扩散和长距离输送,并且该季节为大气光化学污染发生的活跃时期,一次来源的 MTBE 污染物还容易向二次污染物转化.

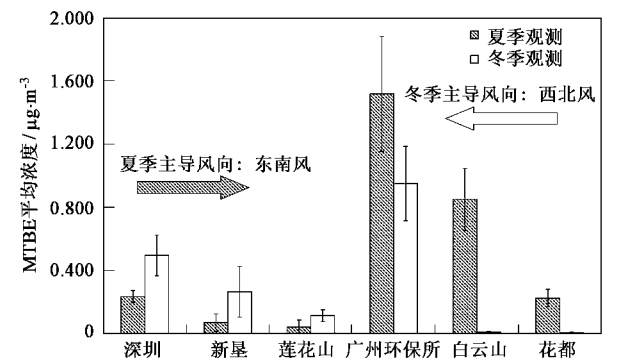


图 2 珠江三角洲近地面主导风向上夏季和冬季大气 MTBE 的污染特征

Fig.2 Distribution of daily average concentration of MTBE in the dominant wind direction of PRD

2.3 市区及其下风向郊区大气中 MTBE 的日变化特征

如图 3 所示,夏季广州市区大气中 MTBE 的日平均浓度较其下风向郊区花都测点高出约 7 倍,日均浓度为 $(1.520 \pm 0.370) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而下风向的花都测点 MTBE 日均浓度为 $(0.220 \pm 0.550) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.市区和郊区大气 MTBE 污染物浓度变化均呈现出早晚 2 个峰值,市区 2 个高峰浓度值出现时间分别为 10:00~12:00 和 16:00~18:00,在 14:00~16:00 出现一个谷值,夜间则为市区全天最低浓度值时段.郊区 2 个高峰浓度值出现时间分别为 09:00~11:00 和 21:00~23:00,12:00~18:00 为郊区最低浓度值时段,夜间浓度反而高于白天.大气中 MTBE 污染物的日变化规律表现出污染物由市区向郊区扩散和输送的特征.

如图 4 所示,冬季市区大气中 MTBE 的日均浓度相对下风向郊区新垦测点高出 3.6 倍,日均浓度

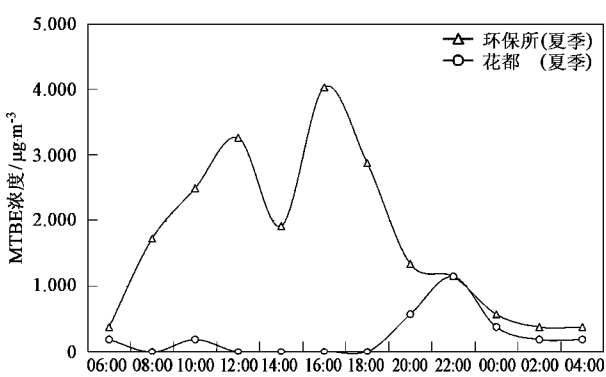


图 3 夏季城区和郊区大气中 MTBE 污染物的日变化特征

Fig.3 Diurnal variation of MTBE in the atmosphere of urban and its downwind in PRD (Summer)

为 $(0.950 \pm 0.240) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而下风向的新垦测点日均浓度为 $(0.260 \pm 0.160) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.市区和郊区大气 MTBE 污染物浓度日变化均呈现出多个峰谷值.从总体上看,市区在下午至上半夜均具有较高的污染物浓度,郊区则在下半夜和早晨具有相对较高的污染物浓度.同样大气中 MTBE 污染物的日变化规律表现出污染物由城区向郊区扩散和输送的特征,并且多峰谷值现象反映了冬季大气光化学烟雾容易形成较明显的二次污染特征.

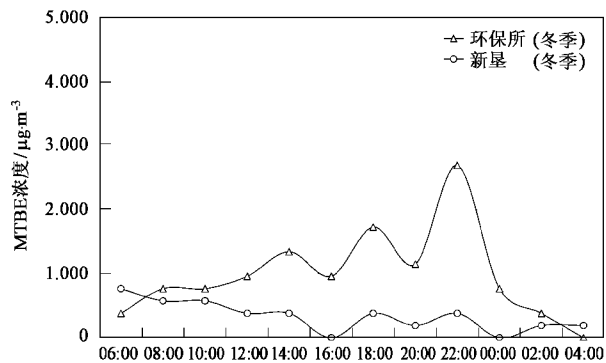


图 4 冬季城区和郊区大气中 MTBE 污染物的日变化特征

Fig.4 Diurnal variation of MTBE in the atmosphere of urban and its downwind in PRD (Winter)

2.4 市区大气中 MTBE 随高度变化的污染特征

在广州市区交通干线附件的中信大厦监测点,大气 MTBE 污染物浓度呈现出随高度变化而变化的污染特征,如图 5 所示.在 07:00~10:00 监测时段,大气中 MTBE 污染物浓度随着高度升高而下降,主要为机动车排放的污染物受到大气扩散影响所致.在 11:00~14:00 监测时段,各高度的 MTBE 浓度越来越高,但是这时大气中 MTBE 的浓度随高度增加先增加后下降.在 15:00~18:00 监测时段,各高度

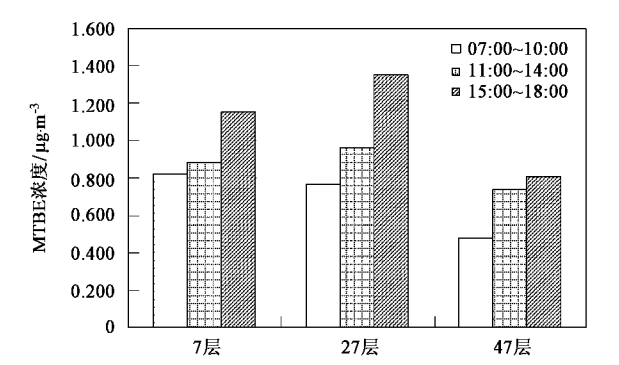


图 5 广州市区不同高度大气 MTBE 的污染特征
Fig.5 Diurnal variation of MTBE with the height increasing
in the urban of Guangzhou city, PRD

的 MTBE 浓度进一步升高,其仍然表现为浓度先上升后下降的状况.可见,珠江三角洲市区大气中 MTBE 除了具有较强的机动车排放等一次污染源排放以外,同时还有较强的大气光化学反应生成的二次污染来源.

2.5 国内外大气中 MTBE 污染水平比较分析

在表 2 中列出了包括中国大陆、中国台湾、芬兰和德国一些城市大气中 MTBE 污染物的含量监测数据.虽然各地区的具体环境特征和采样时间差别较大,但是它们基本上代表了当地的实际污染水平.无论是在大气背景区,还是在城区和郊区,目前珠江三角洲大气中的 MTBE 污染水平还并不太高,跟欧洲的污染水平比较接近,而仅相当于我国台湾地区的 1/10 左右,这应该跟我国大陆地区推行无铅汽油时间尚不太长有关.但是在我国汽油作业场所(如北京燕山地区)大气 MTBE 的含量高得惊人,甚至要比欧洲(芬兰南部地区)加油站附近大气中 MTBE 的含量还要高出近 50 倍.可见,随着未来我国机动车数量的急剧增长和无铅汽油使用量的大量使用,如果不考虑如何控制现有汽油中的 MTBE 含量或者改用其他可替代的汽油添加剂,那么在我国城市出现大气 MTBE 新型污染问题成为必然.

表 2 国内外一些地区大气环境中的 MTBE 含量

Table 2 Content of the MTBE in atmosphere of the PRD and some other cities

国家或地区	监测点位	大气 MTBE 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
中国珠江三角洲地区(2002)	背景(从化监测点)	0.003 ± 0.024
	城区(广州环保所,夏季)	1.520 ± 0.370
	城区下风向郊区(花都,夏季)	0.220 ± 0.550
	城区(广州环保所,冬季)	0.950 ± 0.240
	城区下风向郊区(新垦,冬季)	0.260 ± 0.160
中国北京燕山地区(2004) ^[21]	一些汽油作业场所	$65\,800 \pm 6\,000.0$
中国台湾 ^[9]	背景	0.12 ± 4.44
	公交车/卡车道路	10.6 ± 5.70
	小汽车道路	22.11 ± 4.91
中国台湾南部工业区(2004) ^[25]	Nei-Pu	24.97 ± 11.22
	Ping-Tung	17.06 ± 9.40
	Ping-Nan	18.41 ± 8.33
	Ren-Wu	34.11 ± 145.61
	Lin-Yuan	25.92 ± 74.39
	Nan-Zj	25.43 ± 59.47
芬兰南部地区(1995) ^[26]	停车场(6月日均浓度)	7.5 ± 4.2
	停车场(6月昼间平均浓度)	8.9 ± 8.3
	停车场(6月夜间平均浓度)	6.5 ± 2.5
	停车场(10月日均浓度)	4.1 ± 3.2
	停车场(10月昼间平均浓度)	5.3 ± 3.8
	停车场(10月夜间平均浓度)	3.0 ± 2.1
	加油站附近	$1\,347 \pm 391$
德国 Helsinki(2002) ^[27]	某工业区	1.100
	郊区	2.400
	城区	2.800

3 结论

(1) 在珠江三角洲大气环境中已经能普遍检测出 MTBE 污染物,工业区、交通区以及居住、商业和交通混合区大气中均具有高浓度的 MTBE 污染物,浓度变化范围从 $0 \sim 1.250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

(2) 珠江三角洲大气中高浓度的 MTBE 污染物主要集中在城市区,郊区和清洁区已经受到上风向城市和周边城市污染源排放的显著影响,广州市城区的长期观测日均浓度为 $(0.314 \pm 0.310) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,清洁区从化测点为 $(0.003 \pm 0.024) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,城区约高出清洁区 100 倍.

(3) 夏季大气 MTBE 污染较冬季严重.夏季广州市城区大气中 MTBE 的日均浓度为 $(1.520 \pm 0.370) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约为下风向郊区花都测点的 7 倍,城区和郊区浓度变化均呈现出早晚 2 个峰值.冬季广州市城区的日均浓度为 $(0.950 \pm 0.240) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约为下风向郊区新垦测点的 3.6 倍,均呈现出多个峰值和谷值.

(4) 在光照比较弱的时段,市区大气 MTBE 浓度随着距地面高度增加而降低,而在光照比较强的时段则随着距地面高度增加反而有所上升,反映出城市近地面大气 MTBE 污染物除了主要来自机动车尾气排放之外,还有明显的大气光化学反应生成的二次污染物来源.

参考文献:

[1] 陈井影,赵晓松,王玉军. 甲基叔丁基醚(MTBE)研究新进展[J]. 吉林农业大学学报, 2004, 26(2): 182 ~ 186.

[2] 刘爱芬,刘德辉,吴振斌. 甲基叔丁基醚(MTBE)的环境毒理学研究进展[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(5): 108 ~ 111.

[3] Pouloupoulos S, Philippopoulos C. Influence of MTBE addition into gasoline on automotive exhaust emissions [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34:4781 ~ 4786.

[4] Pouloupoulos S G, Philippopoulos C J. MTBE, methane, ethylene and regulated exhaust emissions from vehicles with deactivated catalytic converters[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38:4495 ~ 4500.

[5] 于晓章. 汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)对环境的危害性[J]. 生态科学, 2003, 22(3): 257 ~ 260.

[6] 程伟,江桂斌. 无铅汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)的环境化学行为及其分析方法[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(3):48 ~ 55.

[7] Dewsbury P, Thornton S F, Lerner D N. Improved analysis of MTBE, TAME, and TBA in petroleum fuel-contaminated groundwater by SPME using deuterated internal standards with GC-MS[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37:1392 ~ 1397.

[8] Achten C, Kolb A, Pittmann W. Occurrence of methyl tert-butyl ether (MTBE) in riverbank filtered water and drinking water produced by riverbank filtration [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36:3662 ~ 3670.

[9] Dakhel N, Pasteris G, Werner D, *et al.* Small-volume releases of gasoline in the vadose zone: impact of the additives MTBE and ethanol on groundwater quality [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37:2127 ~ 2133.

[10] Kolb A, Pittmann W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in snow samples in Germany[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40:76 ~ 86.

[11] Song C L, Zhang W M, Pei Y Q, *et al.* Comparative effects of MTBE and ethanol additions into gasoline on exhaust emissions[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 1957 ~ 1970.

[12] Tsai P J, Lee C C, Chen M R, *et al.* Predicting the contents of BTEX and MTBE for the three types of tollbooth at a highway toll station via the direct and indirect approaches [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36:5961 ~ 5969.

[13] Vorenberg D G, Raal J D, Deresh R. Vapor-liquid equilibrium measurements of MTBE and TAME with toluene[J]. J Chem Eng Data, 2005, 50:56 ~ 59.

[14] Hellén H, Hakola H, Laurila T, *et al.* Aromatic hydrocarbon and methyl tert-butyl ether measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 298:55 ~ 64.

[15] Hunkeler D, Butler B J, Aravena R, *et al.* Monitoring biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) using compound-specific carbon isotope analysis [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35:676 ~ 681.

[16] 邵敏,任信荣,王会祥,等. 城市大气中 OH 和 HO₂ 自由基生成和消除的定量关系[J]. 科学通报, 2004, 49(17): 1716 ~ 1721.

[17] Peter H, Arp H, Schmidt T C. Air-water transfer of MTBE, its degradation products, and alternative fuel oxygenates: The role of temperature[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 5405 ~ 5412.

[18] Chang C C, Lo S J, Lo J G, *et al.* Analysis of methyl tert-butyl ether in the atmosphere and implications as an exclusive indicator of automobile exhaust[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37:4747 ~ 4755.

[19] Chang C C, Wang J L, Liu S C, *et al.* Assessment of vehicular and non-vehicular contributions to hydrocarbons using exclusive vehicular indicators[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40:6349 ~ 6361.

[20] Jia L W, Zhou W L, Shen M Q, *et al.* The investigation of emission characteristics and carbon deposition over motorcycle monolith catalytic converter using different fuels[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40:2002 ~ 2010.

[21] 刘英魁,张辉,王剑. 气相色谱法测定汽油作业环境中 MTBE 含量[J]. 石油化工环境保护, 2004, 27(2): 62 ~ 64.

[22] 王伯光,张远航,邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征[J]. 环境科学, 2004, 25(增刊):7 ~ 15.

[23] 王淑兰,张远航,钟流举,等. 珠江三角洲城市间空气污染的相互影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(2): 133 ~ 137.

[24] 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 预浓缩-GC-MS 技术研究室内空气中挥发性有毒有机物[J]. 环境化学, 2001, 20(6): 606 ~ 615.

[25] Hsieh L T, Yang H H, Chen H W. Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, A128: 106 ~ 115.

[26] Achten C, Kolb A, Püttmann W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 6337 ~ 6345.

[27] Sinikka V, Yrjö P, Pirkko P. MTBE concentrations in ambient air in the vicinity of services station[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(20): 3503 ~ 3509.

2005 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

代码	期刊名称	总被引频次	学科内排名	影响因子	学科内排名
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	239	28	0.341	24
Z549	安全与环境学报	429	21	0.723	10
Z029	长江流域资源与环境	540	15	0.715	11
Z024	城市环境与城市生态	539	16	0.395	18
Z015	电镀与环保	332	26	0.479	15
Z013	工业水处理	786	9	0.348	23
Z032	工业用水与废水	179	30	0.171	29
Z010	海洋环境科学	472	18	0.474	16
Z009	化工环保	355	24	0.385	20
Z017	环境保护科学	233	29	0.160	31
Z005	环境工程	446	20	0.280	26
Z004	环境科学 ²⁾	2 270	1	1.342	2
Z003	环境科学学报	1 932	2	1.138	3
Z002	环境科学研究	887	7	0.776	7
Z025	环境科学与技术	459	19	0.354	21
Z019	环境污染与防治	571	13	0.389	19
Z021	环境污染治理技术与设备	1 141	6	0.536	14
Z023	农村生态环境	521	17	0.772	8
Z008	农业环境科学学报	1 273	5	0.726	9
Z011	上海环境科学	880	8	0.538	13
H784	生态环境	697	11	0.889	6
Z016	水处理技术	558	14	0.351	22
Z007	四川环境	243	27	0.209	28
T953	消防科学与技术	147	31	0.164	30
Z551	植物资源与环境学报	394	22	0.397	17
G129	中国安全科学学报	589	12	0.598	12
Z030	中国环境监测	340	25	0.274	27
Z001	中国环境科学	1 714	3	0.978	4
Z546	中国人口资源与环境	373	23	0.302	25
Z022	资源科学	763	10	0.974	5
Z012	自然资源学报	1 496	4	1.771	1

1)数据源于:中国科学技术信息研究所.2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M].北京:科学技术文献出版社.2006.202.

2)《环境科学》2002、2003、2004、2005、2006 年连续 5 届荣获“百种中国杰出学术期刊”称号